

РАЗМЕРЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ: ЗАБЛУЖДЕНИЯ И РЕАЛЬНОСТЬ

Еремин Н.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва, neremin@geol.msu.ru

Доклад посвящен рассмотрению разнообразных систем размерных характеристик атомов в кристалле: атомных, ионных, Ван-дер-Ваальсовских, металлических, тетраэдрических, кристаллических, несвязывающих радиусов и границ их применимости. Актуальность этой темы связана с тем, что даже в 21-ом веке не прекращаются многочисленные попытки усовершенствовать и уточнить системы радиусов атомов и ионов, расширить сферы их применения и сделать их более универсальными или, наоборот, более специальными. Однако, имеется много аргументов в пользу тех представлений, которые рассматривают размер атома в данном валентном состоянии как функцию его окружения в кристалле, т.е. исходят из той предпосылки, что радиус не является некоторой определенной константой атома. Причины кроются в том, что при переходе атома из свободного состояния в связанное все его свойства (в том числе и размеры) закономерным образом изменяются. Причины этих изменений многочисленны и заключаются в образовании химической связи и взаимодействии друг с другом всех атомов в кристаллической структуре.

Напомним, что после открытия Лауэ (1912) в течение ряда последующих лет были подвергнуты рентгеноструктурному анализу десятки кристаллов, что позволило В.Л. Брэггу уже в 1920 году определить размеры атомов в кристалле. Но в его системе

размеры электроотрицательных атомов оказались значительно меньше по сравнению с размерами электроположительных элементов, что вступило в противоречие с представлениями ионной модели. Поэтому от использования системы атомных радиусов Брэгга как универсальной пришлось на несколько десятилетий отказаться. Идея атомных радиусов была реанимирована спустя много лет, когда появилась система атомных радиусов Слейтера [Slater, 1964]. По физическому смыслу их следует использовать, прежде всего, в тех случаях, когда атомы соединены друг с другом ковалентной или металлической связью. Точность этой системы не очень высока, но можно добиться более высокой точности, если применить принцип аддитивности к более узкой группе соединений и построить систему радиусов только для нее. Так были получены системы ковалентных, тетраэдрических и металлических радиусов.

Распределение электронной плотности в существенно ионных кристаллах иное, чем в ковалентных или металлических; оно характеризуется смещением плотности перекрывания к более электроотрицательному атому, а также наличием минимума электронной плотности по линии связи. В 1920-х годах появились способы определения радиусов ионов в кристалле, использующие некоторые предположения теоретического или полуэмпирического

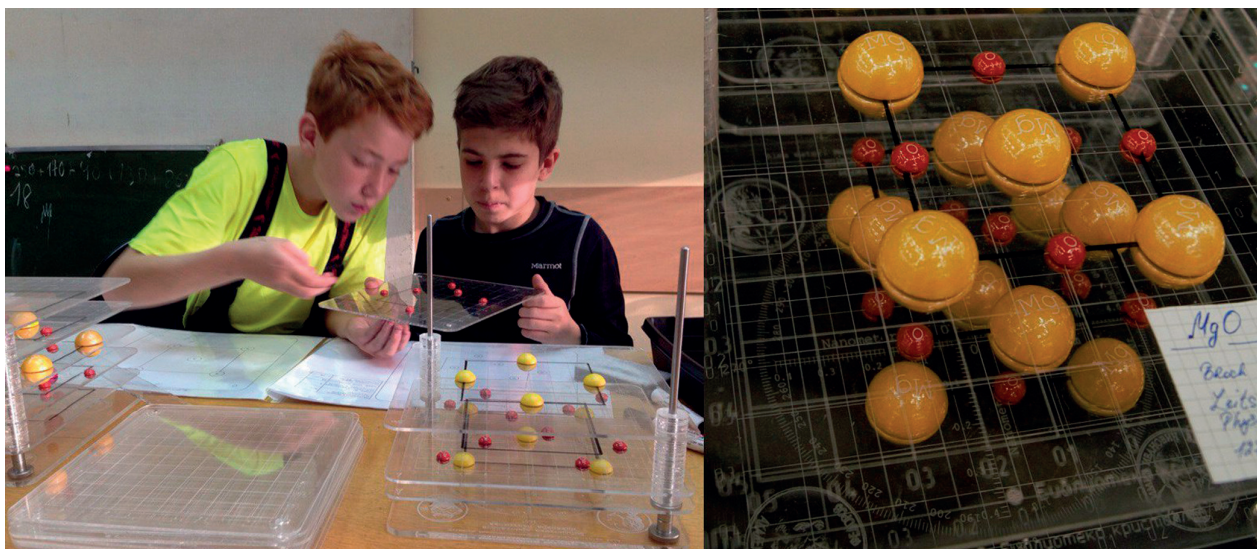


Рис. 1. Сборка модели кристаллической структуры периклаза MgO с помощью учебного конструктора «Наномасштабная модель кристаллической структуры вещества» прививает школьникам неправильные представления об относительных размерах атомов в кристалле

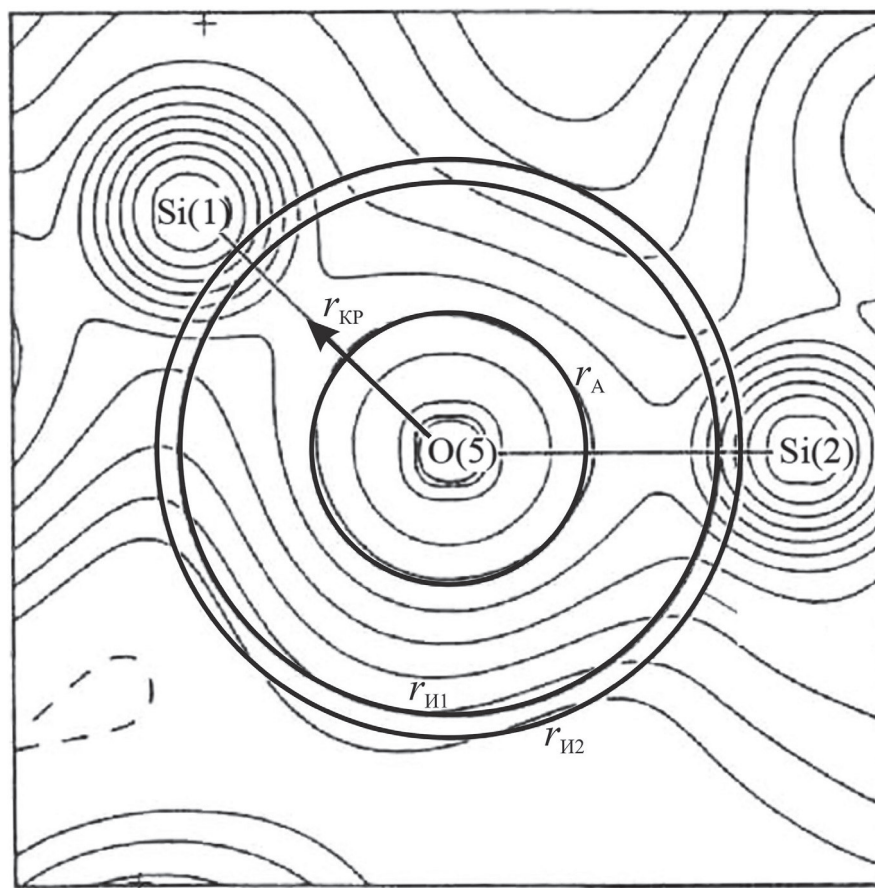


Рис. 2. Карта полной электронной плотности в структуре коэсита SiO_2 , согласно [Гиббс и др.; 1992].
 r_{KP} – кристаллический радиус O, r_{A} атомный радиус, $r_{\text{И1}}$ и $r_{\text{И2}}$ – ионные радиусы (в различных шкалах)

характера (Ланде, Вазашерна, Гольдшмидт, Полинг). Замечательным оказалось близкое совпадение всех основных систем ионных радиусов, основанных на независимых критериях. Это произвело огромное впечатление на современников и последующие поколения ученых; в мировой общественности возникло стойкое представление, что понятие «радиус иона» отражает некоторую объективную реальность. При этом постепенно была забыта точка зрения самих создателей первых систем ионных радиусов, которые рассматривали их лишь как некоторые эффективные величины. Так, Полинг утверждал, что «...функция распределения электронов в ионе не имеет определенной границы... Поэтому нельзя приписать иону какой-то характерный для него размер». В настоящее время наиболее обоснованной и подробной является система Шэннона и Прюитта, которую эти авторы вывели сначала в 1969 г. [Shannon, Prewitt, 1969] и затем неоднократно уточняли на основе многочисленных экспериментальных данных для ионных соединений. Они оценили среднюю ошибку своей системы ионных радиусов для предсказания межатомных расстояний в подобных веществах величиной около 0,02 Å. Эта система получила настолько широкую известность и область применения, что считается

одним из лидеров по цитируемости в современной кристаллохимической литературе.

Путаница с многочисленными существующими системами размеров атомов и ионов в кристаллах приводит к серьезным методическим ошибкам и в наши дни. Так, достаточно популярное в последнее время среди учебных кабинетов химии учебное пособие «Наномасштабная модель кристаллической структуры вещества», разработанное в лаборатории прикладной физики АО НПП «Радий» фиксирует размер атомов во всех структурах без исключения лишь атомными радиусами Слейтера [Пантюхов и др.]. Очевидно, что этот подход применим лишь для простых веществ, ковалентных и металлических структур. Для большого числа неорганических кристаллов (оксиды, силикаты, фосфаты, сульфаты и т.д.) такой подход является неправильным и даже опасным, поскольку реальные размеры атомов и ионов в таких существенно ионных структурах разительно отличаются от их размеров в простых веществах. А зрительное восприятие готовой модели учениками, например MgO из библиотеки авторов (рис. 1), может привить у школьной аудитории представление о том, что катион (магний) в структуре существенно больше аниона (кислород), хотя накопленный кри-

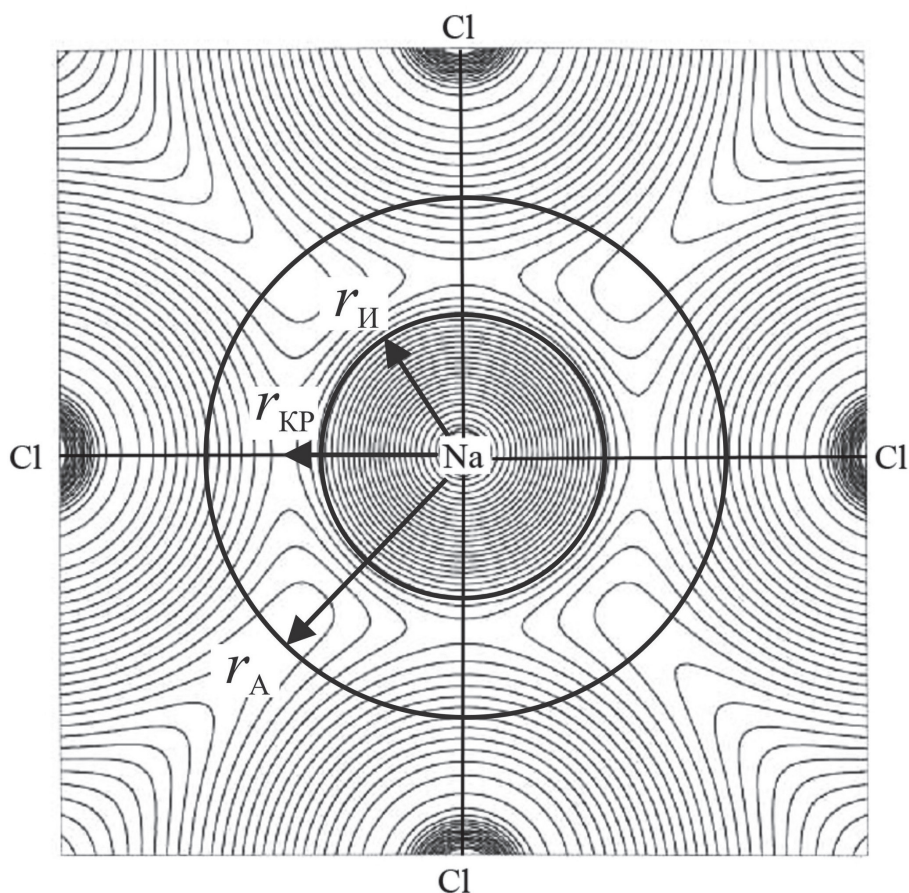


Рис. 3. Карта полной электронной плотности в структуре галита NaCl, согласно [Гиббс и др.; 1992]. Стрелками отмечены: $r_{кр}$ – кристаллический радиус Na, r_a – атомный радиус и $r_{и}$ – ионный радиус

сталлохимией за 20-ый и начало 21-века огромный теоретический и экспериментальный материал позволяет с уверенностью утверждать обратное.

Существует ли способ экспериментально определить размеры атомов? Оказывается, да. Благодаря тому, что рентгеновские лучи рассеиваются при прохождении через кристалл электронами, прецизионный рентгеноструктурный анализ способен дать сведения и о распределении электронной плотности, в том числе о распределении валентных электронов в кристалле. Расстояние от ядра атома до минимума электронной плотности часто называют «кристаллическим радиусом». Еще один синоним этого же понятия – «связывающий радиус» (bonded radius, [Гиббс и др., 1992]). Отметим, что именно Гиббс и его соавторы проводили на рубеже веков наиболее интенсивные и исчерпывающие исследования проблемы реальных размеров атомов в молекулах и кристаллах. Эта группа ученых использовала параллельно два независимых подхода: теоретический анализ результатов прецизионного рентгеноструктурного определения электронной плотности кристаллов и квантово-химические расчеты электронной структуры молекулярных фрагментов (либо кристаллических кластеров). Как

видно на примерах коэсита и галита (рис. 2 и 3) по отчетливым минимумам электронной плотности на картах полной электронной плотности можно достаточно легко определить кристаллические радиусы ионов. Как видно, они не совпадают с атомными и ионными радиусами и могут различаться в различных направлениях в кристалле.

Исследования распределения электронной плотности обнаружили частые отклонения ионов в кристалле от сферичности. Отклонения особенно сильно возрастают для ионов переходных металлов, что может быть дополнительно объяснено влиянием кристаллического поля на симметрию d -орбиталей, в частности, сложной природой расщепления d -орбиталей в кулоновском поле лигандов, а также существенным отклонением характера химической связи от чисто ионного. Эксперименты по прецизионному рентгеноструктурному определению электронной плотности также продемонстрировали эффект расширения катионов и сжатия анионов в кристалле по сравнению с размерами, которые им приписывает классическая ионная теория. В последующие годы многочисленные эксперименты дали основания считать, что даже в одном и том же кристалле можно обнаружить разные размеры атома в различных связях и координаци-

онных полиэдрах. Так, Безансон [Besancon, 1982] пришел к выводу, что радиусы кислорода и серы могут изменяться на величину до 0,3 Å в одной и той же структуре.

Возникает вопрос: следует ли сохранять представление о радиусах атомов, если сейчас не вызывает сомнений, что размер атома в гетероатомных соединениях может находиться где-то между двумя предельными значениями: его радиусом для гипотетического чисто ионного состояния (ионным радиусом) и ковалентным (или металлическим) радиусом. Ответ на этот вопрос очевидно положительный по той причине, что реальное межатомное расстояние мало зависит (в первом приближении – не зависит) от выбора той или иной системы радиусов. Полный же переход к концепции переменных радиусов будет связан с утратой наиболее привлекательной стороны идеи использования систем радиусов для возможности предсказать многие тысячи и даже миллионы расстояний между атомами в кристаллах с помощью относительно небольшого набора чисел (порядка числа химических элементов). Для кристаллохимии это обстоятельство радикальным образом облегчает анализ экспериментальных данных и обеспечивает возможность свертки громадного массива информации.

Поэтому до сих пор остается справедливым высказывание А. Е. Ферсмана: «...как бы ни относиться к физическому смыслу радиусов ионов... они имеют огромное практическое значение как величины, с которыми легко и просто можно оперировать как в кристаллохимии, так и в геохимии». Необходимо, конечно, отдавать себе отчет в границах применимости таких приемов и не вносить в них не присущего им физического смысла или требовать от них точности, которую они не в состоянии обеспечить по их природе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пантюхов С.В. и др. Библиотека кристаллов. <https://vk.com/club143236905>.
2. Besancon P. (1982) Determination des rayons ioniques absolus et des charges ioniques relatives darts les structures cristallines // *Acta Cryst.* 1982. B38. P. 2379-2388.
3. Gibbs G.V. et al. Bonded and promolecule radii for molecules and crystals // *Amer. Miner.* 1992. V. 77, P. 741-750.
4. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Cryst.* 1969. B25. P. 925-946.
5. Slater J.C. Atomic Radii in Crystals // *Journal of Chemical Physics.* 1964. V.41, P. 3199- 3204.